

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-117270

(43)Date of publication of application : 06.05.1997

(51)Int.Cl.

A23L 3/3535

A23B 4/14

A23B 7/14

(21)Application number : 08-193911

(71)Applicant : OKADA TORU  
KURANARI KENJI

(22)Date of filing : 03.07.1996

(72)Inventor : OKADA TORU  
KURANARI KENJI

(30)Priority

Priority number : 07239241 Priority date : 23.08.1995 Priority country : JP

### (54) FRESHNESS MAINTAINING AGENT

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a freshness maintaining agent capable of maintaining the freshness of meats, vegetables and fruits for a long period by loading an isothiocyanic acid compound on a carrier selected from natural mucopolysaccharides and solid organic acids.

**SOLUTION:** This freshness maintaining agent is obtained by loading an isothiocyanic acid compound (preferably allyl isothiocyanate) on a carrier selected from natural mucopolysaccharides (suitably, a xanthan gum, a polysaccharide of tamarind seed and guar-gum) and solid organic acids (suitably adipic acid, sorbic acid and malic acid) preferably by 0.2-8wt.% based on the weight of the carrier. in order to obtain the objective freshness maintaining agent, the carrier is heated under a reduced pressure at 50-60° C, the isothiocyanic compound is supplied thereto by a method of spraying, etc., and cancelling the reduced pressure to attach the isothiocyanic acid compound to the carrier. Further, it is preferable to pack the freshness maintaining agent into a Vinyon film, a laminated film of a cellophane with a nonwoven fabric, etc., since the vaporizing property of the isothiocyanic acid compounds is further controlled and suppressed.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-117270

(43) 公開日 平成9年(1997)5月6日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 2 3 L 3/3535			A 2 3 L 3/3535	
A 2 3 B 4/14		7417-4B	A 2 3 B 7/14	
7/14			4/14	Z

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平8-193911	(71) 出願人	591212224 岡田 徹 兵庫県加古川市加古川町美乃利688-3
(22) 出願日	平成8年(1996)7月3日	(71) 出願人	594119830 倉成 賢治 福岡市城南区茶山6丁目16-25
(31) 優先権主張番号	特願平7-239241	(72) 発明者	岡田 徹 兵庫県加古川市加古川町美乃利688-3
(32) 優先日	平7(1995)8月23日	(72) 発明者	倉成 賢治 福岡県福岡市城南区茶山6丁目16番25号
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 森岡 博

(54) 【発明の名称】 鮮度保持剤

(57) 【要約】

【課題】 イソチオシアン酸化合物を用いて製品包装袋内の食肉類や野菜、果実類の鮮度保持を長期に恒って保持する。

【解決手段】 天然粘質多糖類及び固体有機酸から選ばれた少なくとも1種の担体にイソチオシアン酸化合物を担持させた鮮度保持剤及びこれを合成樹脂フィルム又は不織布で包装する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 天然粘質多糖類及び固体有機酸から選ばれた少なくとも1種の担体にイソチオシアン酸化合物を担持させてなる鮮度保持剤。

【請求項2】 担体が固体有機酸であって、さらに高吸水性ポリマーを配合してなる請求項1の鮮度保持剤。

【請求項3】 担体がキサンタンガム、タマリンド種子多糖類、グアーガム、ソルビン酸、アジピン酸、リンゴ酸である請求項1の鮮度保持剤。

【請求項4】 イソチオシアン酸化合物がイソチオシアン酸アリルである請求項1の鮮度保持剤。

【請求項5】 天然粘質多糖類及び固体有機酸から選ばれた少なくとも1種の担体を加熱、減圧下に置き、イソチオシアン酸化合物を供給した後、減圧を解除して担体にイソチオシアン酸化合物を付着させる請求項1の鮮度保持剤の製造法。

【請求項6】 請求項1の鮮度保持剤を合成樹脂フィルム、セロハンまたは不織布にて包装してなる包装鮮度保持剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の背景】本発明は長期間にわたり、肉、魚、野菜などの鮮度を長期にわたり保持することのできる鮮度保持剤に関する。

【0002】わさびやからしに含まれるイソチオシアン酸アリルは( $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{NCS}$ )は、病原菌の繁殖を抑制し、特に食中毒菌である大腸菌、黄色ブドウ球菌、プロテウス属菌、腸ビブリオ菌に対する抗菌力を有しており、魚肉類、畜肉類の鮮度保持剤として有用である。また、イソチオシアン酸アリルは野菜、果実等の老化ホルモンとして知られるエチレンの発生を抑制し、野菜、果実の老化を防ぐため、これらの鮮度保持剤としても有用である。また、イソチオシアン酸アリルを主成分とするわさび抽出物、からし抽出物は食品添加物として認められており、安心して食品と共に冷蔵庫内に用いることができる。さらに、イソチオシアン酸アリルは気相接触により鮮度保持作用を示すため、低濃度(0.3ppm程度)でも効果を生ずる。近年、殆どの弁当や総菜、あるいは野菜、肉、鮮魚等は発泡ポリスチレンなどのプラスチック容器の上からポリエチレン又はポリプロピレンなどのフィルムでオーバーラップされたり蓋をされて店頭あるいは流通過程に置かれることが多い。しかしながら、これらの商品と共にイソチオシアン酸アリルを含有する鮮度保持剤を用いると数時間でイソチオシアン酸アリルが包装外へ揮散し殆ど鮮度保持効果はなくなる。特に野菜等は、店頭においても1週間程度鮮度を保持する必要がある、この間、常に包装内に0.1～5ppmのイソチオシアン酸アリル濃度を維持する必要がある。

## 【0003】

【発明の目的及び概要】イソチオシアン酸化合物は水に

難溶性で、融点 $-100^{\circ}\text{C}$ 、沸点 $151.9^{\circ}\text{C}$ の揮発性の高い液体であり、紙状物や鉱物等の担体に含ませて商品と共に包装容器、包装袋内に入れ、食品等の鮮度保持も試みられている。しかしながら、このような従来の方法ではイソチオシアン酸アリルは担体から速やかに揮発し1～2日で鮮度保持の効果はなくなる。食品の鮮度保持のためには適度の濃度(2～3ppm)で一定の揮散が長期にわたり維持する必要がある。

【0004】本発明の目的は、イソチオシアン酸化合物を用いて製品包装袋内の食肉類や野菜、果実類の鮮度を長期に恒って保持することのできる鮮度保持剤を提供することにある。本発明者らは前記の課題について鋭意研究を行った。その結果、わさび抽出物、からし抽出物あるいはイソチオシアン酸アリルなどのイソチオシアン酸化合物を天然多糖類、有機酸などの担体に付着させることによって前記課題を解決し得るとの知見を得て本発明を完成するに至った。

【0005】本発明はイソチオシアン酸化合物を特定の担体に付着させてなる鮮度保持剤及びこれを用いた包装鮮度保持剤に関するものであって、担体として天然粘質多糖類及び常温で固体の有機酸から選ばれた少なくとも1種の担体を用いる。

【0006】従来はこのような密閉された包装容器、包装袋などに、からし抽出物、わさび抽出物又はその主成分であるイソチオシアン酸アリルを保持し、その内部濃度を適当量に長期に恒って保持し食肉類、魚肉類、野菜等の鮮度を保たせることのできる鮮度保持剤はなかった。

## 【0007】

【発明の詳細な開示】本発明の鮮度保持剤においてイソチオシアン酸化合物を付着させる担体としては、天然粘着多糖類、あるいは常温で固体の有機酸を用いることができ、特に下記に例示のものが好ましい。ゼオライトなどの他の鉱物担体では安定した良好な鮮度保持剤が得られない。

【0008】天然粘質多糖類(天然糊料)としては、例えばジュランガム、グアーガム、ローカストビーンガム、キサンタンガム、タラガム、カラギーナン、寒天、ファースラン、タンマリンドガム、カードラン、メトキシペクチン、プルラン、アラビアガム、アルギン酸及びその塩類、カルボキシメチルセルロース、可溶性デンプン等の天然多糖類などが挙げられ、特にキサンタンガム、タマリンド種子多糖類、グアーガムが好ましい。

【0009】有機酸としては、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸などのオキシ二塩基酸；アジピン酸、マロン酸、コハク酸などの二塩基酸；あるいはソルビン酸等などが挙げられ、特にアジピン酸、ソルビン酸、リンゴ酸が好ましい。

【0010】これら担体は単独で用いてもよく、また混合して用いてもよい。なお、担体の形態は、粒状、粉

状、顆粒状のほか、各種成型助剤と共に様々な形態に成型したものであってもよい。

【0011】本発明の鮮度保持剤の有効成分であるイソチオシアン酸化合物としては、イソチオシアン酸アリル、イソチオシアン酸ブチルおよびその誘導体が挙げられ、特にイソチオシアン酸アリルが好ましい。また、これらイソチオシアン酸化合物は天然品、合成品のいずれであってよい。さらに、これらを有効成分として含有するわさび抽出物、からし抽出物であってよい。

【0012】イソチオシアン酸化合物の担体への付着量は、担体重量に対して0.001～30重量%であり、好ましくは0.2～8重量%である。配合量がこれより少ないと、鮮度保持効果が充分でなく、一方、これより多いとイソチオシアン酸化合物が担体と混合せず好ましくない。

【0013】本発明の鮮度保持剤には、担体にさらに高吸水性ポリマーを共存させて用いてもよい。特に鮮度保持剤を水分の多い食品に対してを用いる場合、高吸水性ポリマーを配合することによりイソチオシアン酸化合物の静菌作用が向上する。すなわち、イソチオシアン酸アリルなどのイソチオシアン酸化合物は親油性であるため食品表面に水分が多いと接触が困難となり静菌作用が低下するものと考えられ、これが高吸水性ポリマーの配合により改善されると思われる。

【0014】本発明で用いられる高吸水性ポリマーは、自重の数十倍～千倍以上の水を吸収し膨潤するポリマーである。このようなポリマーとしては、具体的にはデンブナーアクリル酸塩グラフト共重合体架橋物(例えばサンフレッシュS T-100、三洋化成工業(株)製)、酢酸ビニルアルキル(メタ)アクリレート共重合加水分解物の金属塩、ビニルアルコール-無水マレイン酸共重合体架橋物、ビニルアルコール-アクリル酸-無水マレイン酸共重合体架橋物、イソブチレン-マレイン酸共重合体架橋物、ポリアクリロニトリルグラフト重合体ケン化物、デンブナーアクリル酸グラフト重合体などが挙げられる。

【0015】これら担体およびイソチオシアン酸化合物より本発明の鮮度保持剤を製造するには種々の方法が用いられてよい。例えば、担体を所定の耐圧容器内に入れ、内部を20mmHg以下に減圧する。つぎに、容器内を50～70℃、好ましくは50～60℃に加温し、ここにイソチオシアン酸アリルなどのイソチオシアン酸化合物を噴霧などの方法により導入する。イソチオシアン酸化合物を容器内で充分に気化させた後、容器内部を常圧に戻し、担体にイソチオシアン酸化合物を付着させる。

【0016】高吸水性ポリマーを用いる場合は、担体と高吸水性ポリマーの混合物を調製し、これにイソチオシアン酸化合物を付着させてもよく、またイソチオシアン酸化合物を付着した担体に高吸水性ポリマーを混合して

もよい。

【0017】このような担体はイソチオシアン酸化合物を吸着あるいは付着して包み込み微量づつ長期にわたって放出し、徐放性のある鮮度保持剤を得ることができる。

【0018】このようにして得られたイソチオシアン酸化合物の付着した担体は、さらにビニロンフィルム(PVAフィルム)、ポリエチレンフィルム、ナイロンフィルム、ブタジエンフィルム、ポリプロピレンフィルムなどの合成樹脂フィルムを用い、ヒートシールなど公知の方法により包装して使用してもよい。また、不織布を用いて包装してもよい。このようにするとイソチオシアン酸化合物の揮発性がさらに制御、抑制され好ましい。

【0019】特に、ビニロンフィルム、ナイロンフィルム、ブタジエンフィルム、これらと不織布又は有孔ポリエチレンフィルムとのラミネートフィルム、あるいはセロハンと不織布又は有孔ポリエチレンとのラミネートフィルムなどは透湿性が大きく好ましい。また、吸水性の小さな固体有機酸を担体として用いた場合、高吸水性ポリマーを混合して透湿性の大きなラミネートフィルムで包装し野菜などと共に食品包装袋に入れると、食品包装袋の内部の湿度が適正に調整され著しく静菌作用が向上する。

【0020】なお、セロハン、ビニロンフィルム(PVAフィルム)、ナイロンフィルムなど、水分透過性があるヒートシール性の殆どないフィルムを、有孔ポリエチレンやポリエチレン樹脂コート不織布などとラミネートしたフィルムにより包装した鮮度保持剤は、水分の多い食品に用いると鮮度保持剤の包装内部に多量の水分が侵入し袋の内圧によりラミネートに層間剥離が生じる。高吸水性ポリマーを共存させるとこのような問題を防止できる。

【0021】

【実施例】つぎに本発明を実施例にもとづきさらに具体的に説明する。

【0022】〔実施例1〕キサンタンガム(ケルコ社製、商品名ケルザン)100gを耐圧容器に入れ真空(10mmHg)にした。ついで、この容器にイソチオシアン酸アリル1gを注入して容器内にイソチオシアン酸アリルの気体で満たした。つぎに、容器を常圧に戻した。容器内部のイソチオシアン酸アリルは液化して担体に吸着し粉末の鮮度保持剤が得られた。

【0023】つぎに、得られた鮮度保持剤1gをポリビニルアルコールフィルム(20μm、3cm×3cm)と不織布(30μm、3cm×3cm、ポリエステル/レーヨン)の2種類の包装を行った。ポリエチレンフィルム(20μm)で覆ったポリエチレン容器中に、前記の包装鮮度保持剤の各々を牛肉と共に入れ放置(温度20℃)した。このポリエチレン容器中のガスを所定時間毎にサンプリングしてガスクロマトグラフィーにてガス分析を行

い、牛肉の外観観察と容器内部のイソチオシアン酸アリの濃度の経時変化を測定した。

【0024】〔ガスクロマトの分析条件〕

カラム充填剤 サーモン3000

カラム温度 120℃

キャリアガス N<sub>2</sub>

キャリアガス圧力 0.5 kg/cm<sup>2</sup>

〔実施例2～7及び比較例1、2〕実施例1と同様にし  
て表1および表2に示す配合量にてイソチオシアン酸ア  
リル及び各担体を用い包装した鮮度保持剤を得た。た  
だし、実施例2、3はビニロン袋、実施例4、5は不織  
布袋、実施例6はポリプロピレン袋、実施例7はポリエ  
チレン袋により包装した。なお、ポリエチレン、ポリプロ

\* ピレンの袋はいずれも3cm×3cm(フィルム厚20μm)  
であり、ビニロン袋及び不織布袋は実施例1にて用いた  
ものと同じである。なお、比較例1は鮮度保持剤を用い  
なかった場合(ブランク)であり、比較例2は担体として  
サイクロデキストリンを用いた従来品である。

【0025】〔実施例8～13〕表1および表2に示す  
組成にてアジピン酸および高吸水性ポリマー(サンフレ  
ッシュST-100、三洋化成工業(株)製)を混合し、  
これを実施例1と同様に処理してイソチオシアン酸アリ  
ルを吸着させた。この混合物をセロハン/ポリエチレン  
ラミネートフィルムにより包装し鮮度保持剤を得た。

【0026】

【表1】

成 分		実 施 例										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
イソチオシアン酸アリル		1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1	1	1	
キサンタンガム		1 0 0	100	100				50				
タマリンド種子多糖類												
グアーガム												
ソルビン酸						100		50				
アジピン酸							100		70	80	90	
高吸水性ポリマー									30	20	10	
サイクロデキストリン												
外観変化	包装	ビニロン	不織布	PEON	PEON	不織布	不織布	PP	PE	* 1	* 2	* 3
		外観濃度	外観濃度	外観	外観	外観	外観	外観	外観	外観濃度	外観濃度	外観濃度
1時間後		- 2	- 4							- 6	- 5	- 6
3時間後		- 3	- 5							- 5	- 5	- 5
5時間後		- 3	- 5	-	-	-	-	-	-	- 5	- 5	- 5
10時間後		- 3	- 5							- 5	- 5	- 5
15時間後		- 4	- 5							- 4	- 5	- 4
20時間後		-	-	-	-	-	-	-	-	- 4	- 4	- 4
24時間後		- 3	- 5							- 4	- 4	- 4
24時間後の生菌数(個)										2×10 <sup>4</sup>	3.5×10 <sup>4</sup>	2.5×10 <sup>4</sup>

注) 外観 : - 変色なし ± やや変色あり + 変色あり

濃度単位: ppm

\*1 : セロハン/ポリエチレンラミネートフィルム

\*2 : ナイロン/不織布ラミネートフィルム

\*3 : ビニロン/不織布ラミネートフィルム

【0027】

【表2】

成 分		実 施 例			比 較 例	
		11	12	13	1	2
イソチオシアン酸アリル		1	1	1		1
キサンタンガム						
タマリンド種子多糖類						
グアーガム						
ソルビン酸						
アジピン酸		85	85	85		
高級水性ポリマー		15	15	15		
サイクロデキストリン						100
外観変化	包装	* 4	PE/PP	PE/PP		PE
		外観濃度	外観濃度	外観濃度	外観濃度	外観濃度
1時間後		- 5	- 3	- 5	- 0	- 2
3時間後		- 6	- 5	- 4	- 0	- 10
5時間後		- 5	- 6	- 6	± 0	- 15
10時間後		- 5	- 5	- 5	± 0	- 1
15時間後		- 5	- 4	- 4	± 0	± 0
20時間後		- 4	- 4	- 4	+ 0	+ 0
24時間後		- 4	- 4	- 4	+ 0	+ 0
24時間後の生菌数(個)					3×10 <sup>4</sup>	

注) 外観 : - 変色なし ± やや変色あり + 変色あり  
濃度単位 : ppm  
\* 4 : セロハン/不織布ラミネートフィルム

【0028】表1および表2から明らかなように比較例 20  
1(ブランク)では5時間で変色が生じ、比較例2ではイ  
ソチオシアン酸アリルの濃度が十分に持続しなかった。  
【0029】

【発明の効果】本発明の鮮度保持剤は、製品包装内にお  
いて長期にわたって食肉類や野菜、果実類の鮮度保持を  
はかることができる。